

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年2月3日 (03.02.2005)

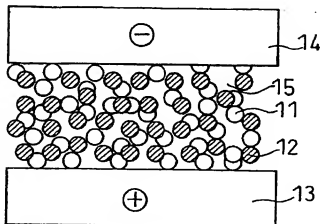
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/011043 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 2/16, 4/02 (74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010994
- (22) 国際出願日: 2004年7月26日 (26.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-281419 2003年7月29日 (29.07.2003) JP
特願2003-341644 2003年9月30日 (30.09.2003) JP
特願2003-343584 2003年10月1日 (01.10.2003) JP
特願2004-025983 2004年2月2日 (02.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大品 積 (OHATA, Tsumoru), 中島 潤二 (NAKAJIMA, Junji), 林 徹也 (HAYASHI, Tetsuya), 高野 隆 (TAKANO, Takashi), 生田 茂雄 (IKUTA, Shigeo), 鈴木 剛平 (SUZUKI, Kohei), 西田 耕次 (NISHIDA, Kouji), 福永 政雄 (FUKUNAGA, Masao), 藤野 明子 (FUJINO, Akiko).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), コーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池



(57) Abstract: A lithium ion secondary battery is disclosed which comprises a positive electrode capable of adsorbing/desorbing lithium ions, a negative electrode capable of adsorbing/desorbing lithium ions, a porous membrane disposed between the positive electrode and the negative electrode, and a nonaqueous electrolyte. The porous membrane is adhered to at least the surface of one of the positive electrode and the negative electrode, and is composed of a filler and a resin binder, containing 1.5-8 parts by weight of the resin binder per 100 parts by weight of the filler. The resin binder contains an acrylonitrile unit, an acrylate unit, or a methacrylate unit.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池であって、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、正極と負極との間に介在する多孔膜と、非水電解液からなり、多孔膜は、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されており、多孔膜は、フィラーと樹脂バインダーとを含有し、フィラー100重量部あたり、1.5〜8重量部であり、樹脂バインダーは、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含むリチウムイオン二次電池。

ラーおよび樹脂結着剤からなり、多孔膜における樹脂結着剤の含有量は、フィラー100重量部あたり、1.5〜8重量部であり、樹脂結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含むリチウムイオン二次電池。

明 細 書

リチウムイオン二次電池

技術分野

本発明は、フィラーおよび樹脂結着剤からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されている多孔膜を有するリチウムイオン二次電池に関する。本発明は、短絡しても熱暴走することのない、安全性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極および非水電解液を具備する。

リチウムイオン二次電池では、正極と負極との間に、両電極間を電子的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目を持つセパレータが介在している。そのセパレータには、主にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる微多孔フィルムが用いられている。微多孔フィルムは、一般に樹脂を延伸加工して形成される。

しかし、このようなセパレータは、概して100℃程度の比較的低温で熱収縮を起こす。そのため、微小な短絡部が急速に拡大して熱暴走にいたる可能性がある。すなわち、異物の混入や、釘刺し試験により短絡が生じると、瞬時に発生する熱により、セパレータが熱収縮する。これにより、セパレータの欠損部が大きくなって短絡が拡大し、熱暴走に至

るのである。特に150℃を超える環境下では、微多孔フィルムの収縮により、電池の安全性が損なわれる可能性が高い。

そこで、図4に概念的に示すように、ペースト状電解質40をセパレータとして機能させる検討が行われている。ペースト状電解質40は、増粘剤を含む多量の電解液41および電気絶縁性のフィラー粒子42を含んでおり、フィラー粒子42が、正極43と負極44との間のスペーサとして機能する（特開平10-55718号公報参照）。

ペースト状電解質は、増粘剤で粘度を高めた電解液と、電気絶縁性のフィラーとの複合材料であるため、電解液が十分に含まれており、一定レベルのリチウムイオン伝導性を確保できるという点では優れている。しかし、セパレータとしての強度は不十分であり、実用性に乏しいという欠点がある。

また、フィラーおよび樹脂結着剤からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されている多孔膜をセパレータとして用いることが提案されている（特開平10-106530号公報参照）。

多孔膜は、フィラーおよび溶剤に溶解させた樹脂結着剤からなる原料ペーストを、極板表面に塗布し、乾燥することにより形成される。このようなペーストには、樹脂結着剤として、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂などが含まれている。

さらに、電池の製造工程中に電極合剤が部分的に極板から脱落して電池の内部短絡を誘発するのを防止するために、上記のような多孔膜とセパレータとを併用することも提案されている（特開平7-220759号公報）。

特開平10-106530号公報や特開平7-220759号公報に記載の多孔膜は、一定レベルの強度や安全性を確保できるという点では優れている。

しかし、樹脂結着剤を溶剤に溶解させた後、フィラー粒子の表面に析出させる場合、図 5 に概念的に示すように、樹脂結着剤 51 で覆われるフィラー粒子 52 の面積が大きくなるため、多量の樹脂結着剤を用いる必要がある。その結果、強度と引き替えにフィラー粒子間の空隙が減少し、正極 53 と負極 54 との間における電解液もしくはリチウムイオンの移動経路が不十分になる傾向がある。すなわち一定の強度を保持しながら十分なりチウムイオン伝導性を確保することは困難である。

また、多孔膜の樹脂結着剤として好適な物性を有する樹脂が見出されていないため、リチウムイオン伝導性を維持しながら多孔膜強度のさらなる向上を図ることは困難である。

発明の開示

本発明は、フィラーおよび樹脂結着剤からなり、正極および負極の少なくとも一方の表面に接合されている多孔膜を有するリチウムイオン二次電池に関する。

本発明の目的の一つは、多孔膜における樹脂結着剤の含有量を少量に制限するとともに、樹脂結着剤の構成モノマーを選択することにより、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性を確保し得る多孔膜を用いることにより、安全性とハイレート特性を両立するリチウムイオン二次電池を提供することである。

多孔膜のリチウムイオン伝導性を向上させるためには、なるべく多くの空隙を多孔膜内に形成する必要がある。また、多くの空隙を多孔膜内に形成するには、フィラーに対する樹脂結着剤の量をなるべく少なくする必要がある。しかし、たとえ多くの空隙が多孔膜内に形成されたとしても、空隙の大きさがリチウムイオンの移動に適していなければ、リチウムイオン伝導性を最大限に向上させることはできない。上記を鑑み、

本発明の目的の一つは、多孔膜内の細孔の平均孔径を制御することにより、多孔膜のリチウムイオン伝導性を最大限に向上させることである。

多孔膜が形成された極板には、極板群を構成する際に引張応力が印加されるため、多孔膜に亀裂が発生し、短絡不良を導く可能性がある。多孔膜の応力に対する耐性は、フィラーおよび樹脂結着剤からなる原料ペーストの塗布条件や乾燥条件の影響も受けるが、最終的には多孔膜の伸び率に強く依存する。しかし、多孔膜のリチウムイオン伝導性を確保するためには、樹脂結着剤の含有量を少量に制限する必要がある、伸び率の制御にまで関心が払われていない。上記を鑑み、本発明の目的の一つは、多孔膜の伸び率を制御することにより、電池の信頼性を向上させることである。

樹脂結着剤を少量に制限する場合、電池の放電特性には有利であるが、多孔膜の強度が弱くなり、割れ易くなる。極板から多孔膜が脱落すると、内部短絡を誘発し、電池の生産歩留まりが低下する。特に、捲回形リチウムイオン二次電池の場合、正極と負極とが、両電極の間にセパレータを介在させて渦巻状に捲回される。捲き始めの部分においては、曲率半径が小さいため、曲げ応力が大きくなり、多孔膜が割れやすい。上記を鑑み、本発明の目的の一つは、多孔膜の厚さ方向における樹脂結着剤の分布状態を制御することにより、電池の放電特性を維持しつつ、製造工程で発生する合剤脱落による内部短絡を多孔膜により抑止することである。

本発明は、リチウムイオン二次電池であって、
リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、
リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、
前記正極と負極との間に介在する多孔膜と、
非水電解液からなり、

前記多孔膜は、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されており、

前記多孔膜は、フィラーおよび樹脂結着剤からなり、

前記多孔膜における前記樹脂結着剤の含有量は、前記フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部であり、

前記樹脂結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含むリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、また、バブルポイント法により求められる前記多孔膜内の細孔の平均孔径が、 $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ であるリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、また、前記多孔膜の伸び率が、15%以上であるリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、また、前記樹脂結着剤の量が、前記多孔膜が前記電極表面と接着している第1表面側で少なく、前記第1表面の反対側の第2表面側で多くなっているリチウムイオン二次電池に関する。

前記フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、式(1)：

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たすことが好ましい。

前記樹脂結着剤は、コアシェル型のゴム粒子からなり、前記ゴム粒子は、粘着性表層部を有することが好ましい。

前記フィラーは、少なくとも Al_2O_3 を含むことが好ましい。

前記樹脂結着剤は、 250°C 以上の分解開始温度を有することが好ましい。

前記樹脂結着剤は、 250°C 以上の結晶融点を有することが好ましい。

本発明は、また、前記多孔膜が1層の膜からなり、前記樹脂結着剤の

量が、前記第 1 表面側から前記第 2 表面側に向かって、次第に多くなっているリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、また、前記多孔膜が複数層の膜からなり、前記第 1 表面側に位置する膜における前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記樹脂結着剤の含有率よりも、前記第 2 表面側に位置する膜における前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記樹脂結着剤の含有率の方が高いリチウムイオン二次電池に関する。

前記多孔膜の前記第 2 表面側の表層部において、前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記フィラーの含有率は、70～98重量％であり、前記表層部の厚さは、前記多孔膜の厚さの20％であることが好ましい。

本発明は、前記正極と前記負極とが、前記多孔膜のみを介して渦巻状に捲回されているリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、また、前記正極と前記負極とが、前記多孔膜およびセパレータを介して渦巻状に捲回されているリチウムイオン二次電池に関する。

本発明は、上記リチウムイオン二次電池の製造法であって、(a) フィラー100重量部と、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含む樹脂結着剤1.5～8重量部と、前記フィラーの分散媒とを含むペーストを調製し、(b) 前記ペーストを、正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布し、(c) 前記電極の表面に塗布されたペーストを100℃以上180℃以下の温度で乾燥する工程を有する製造法に関する。

本発明によれば、多孔膜における樹脂結着剤の含有量が少量に制限され、樹脂結着剤がアクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含むことから、耐熱性、必要な強度およびリチウムイオン伝導性がバランス良く確保され、安全性とハイレート特性を両立す

るリチウムイオン二次電池を提供することができる。

本発明の一態様によれば、多孔膜内の細孔の平均孔径を $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ に制御することから、ハイレート特性等の放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

本発明の一態様によれば、伸び率が制御され、極板群内部に発生する応力に対する十分な耐性を有した多孔膜を用いることから、充放電特性と信頼性を両立するリチウムイオン二次電池を提供することができる。

本発明の一態様によれば、樹脂結着剤の量が電極表面と接着している第1表面側で少なく、その反対側の第2表面側で多くなっている多孔膜を用いることから、多孔膜の柔軟性を確保しながら電極表面側にリチウムイオンが移動する隙間を十分に確保できる。また、多孔膜が柔軟性を有するため、製造工程における多孔膜の脱落が抑制され、内部短絡を抑制できる。従って、高品質で高安全性のリチウムイオン二次電池を提供することできる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る多孔膜の構成を示す概念図である。

図2は、本発明に係る多孔膜が接着された電極の配置の一例を示す概念図である。

図3は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

図4は、従来のセパレータの構成を示す概念図である。

図5は、従来の他のセパレータの構成を示す概念図である。

図6は、コアシェル型のゴム粒子の一例のFT-IR吸収スペクトルである。

図7は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図であ

る。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、正極と負極との間に介在する多孔膜と、非水電解液からなるリチウムイオン二次電池に関する。

多孔膜は、正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されており、かつ、多孔膜は、フィラーおよび樹脂結着剤からなる。

多孔膜における樹脂結着剤の含有量は、フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部である。

樹脂結着剤の含有量が、フィラー 100 重量部あたり、1.5 重量部未満では、十分な強度を有する多孔膜を得ることができない。また、好適な伸び率を有する多孔膜を得ることができない。

一方、樹脂結着剤の含有量が、フィラー 100 重量部あたり、8 重量部を超えると、多孔膜内に十分な空隙を形成することができず、レート特性が低下する。また、空隙の大きさをリチウムイオンの移動に好適な範囲に制御することが困難になる。

樹脂結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含む。

万一、内部短絡が発生した場合、短絡部の発熱温度は 100℃程度になる。従って、樹脂結着剤の分解開始温度や結晶融点が低い場合には、多孔膜が変形して短絡個所が拡大するおそれがある。このような不具合を回避する観点から、樹脂結着剤は、250℃以上の分解開始温度を有することが望ましい。また、樹脂結着剤が結晶性である場合には、250℃以上の結晶融点を有することが望ましい。なお、結晶融点とは、結晶性高分子の軟化が開始する温度のことを意味する。

ここで、樹脂結着剤は、少量でも十分な結着効果を発揮し得る粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含むことが望ましい。

コアシェル型のゴム粒子を用いる場合、フィラー粒子間を点接着できるため、多孔膜の内部に、より多くの空隙を確保することができ、電解液もしくはリチウムイオンの移動経路を十分に確保することができる。また、多孔膜は、応力に対する耐性を十分に確保することができる。

その様子を図 1 に概念的に示す。フィラー粒子 1 2 同士はコアシェル型のゴム粒子 1 1 により点接着されているため、正極 1 3 と負極 1 4 との間には多くの空隙 1 5 が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることがないため、リチウムイオン伝導性は十分に確保され、優れたレート特性を維持することが可能となる。すなわち、リチウムイオンの移動経路の確保が容易になる。また、点接着によれば、少量のゴム粒子の使用であってもセパレータの強度や伸び率を確保することが可能である。

ゴム粒子の平均粒径は、0.05～0.3 μm であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜を得ることができる点で好ましい。

コアシェル型のゴム粒子の粘着性表層部は、アクリレート単位を含むことが好ましい。アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。

従来より、電池に用いる樹脂材料は、分子軌道法 (HOMO/LUMO) から導き出される樹脂の安定性を指標として選定されている。このような指標によれば、一般的に、単組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ (コポリマー) が選定される。従って、負極電位下で不安定なアクリロニトリル単位を含む樹脂結着剤は、従来の視点からは選定が困難なものである。

複数種の樹脂結着剤を組み合わせることで多孔膜に用いる場合、樹脂結着剤

全体に占めるコアシェル型のゴム粒子の割合は、20～80重量%であることが好ましい。

複数種の樹脂結着剤を組み合わせる多孔膜に用いる場合、コアシェル型のゴム粒子以外の樹脂結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン

(PVDF)などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン(PVP)などを用いることができる。また、多孔膜の原料ペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂(例えば分子量10万～100万のPVDF)などをコアシェル型のゴム粒子と併用することが好ましい。

粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、コアシェル型のゴム粒子のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3～50倍であることが好ましい。C=O伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不十分となって多孔膜の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

FT-IR測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子をKBr板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般にC=O伸縮振動に基づく吸収は1700～1760 cm⁻¹付近に観測され、C≡N伸縮振動に基づく吸収は2200～2280 cm⁻¹付近に観測される。

フィラーの平均粒径(体積基準のメディアン径D₅₀)は、0.2～2 μmであることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い(例えば厚さ20 μm程度)均質な多孔膜を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積増加に伴い、必要となる樹脂結着剤の量も増

加し、十分な空隙が多孔膜内に形成されにくくなる。

また、フィラーの充填状態を最密充填に近づける観点から、もしくは空隙の平均孔径の制御を容易にする観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。最密充填状態の多孔膜内に応力が発生した場合、フィラー粒子が「滑り」により応力を緩和することから、伸び率が大きくなっても膜構造を維持することが容易となる。

大粒子群の平均粒径A（体積基準のメディアン径 D_{50} ）は、0.2～2 μm であることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径B（体積基準のメディアン径 D_{50} ）は、0.01～0.5 μm であることが好ましい。

大粒子群の平均粒径Aと小粒子群の平均粒径Bとは、式（1）：
 $0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。B/A値が0.05未満では、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂結着剤の使用によって十分な強度の多孔膜を得ることが困難になる。もしくはフィラーの表面積が大きくなるため樹脂結着剤の使用量が多くなり、多孔膜内の空隙が減少する傾向がある。一方、B/A値が0.25を超えると、フィラー間に形成される空隙が大きくなりすぎて、毛細管現象の発現が抑制され、かえってレート特性が低下する。また、フィラー間に形成される空隙が大きくなるため、フィラーの滑りが抑制され、多孔膜の伸び率が減少する。

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1～20重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを密に充填することが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなりすぎて、少量の樹脂結着剤の使用によって十分な強度の多孔膜を得ることが困難になる。

フィラーは、少なくとも酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を含む無機酸化物からなることが好ましい。無機酸化物には、他に酸化チタン

(TiO_2)、酸化ケイ素(SiO_2)などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占める Al_2O_3 の割合は50重量%以上とすることが好ましい。

ここで、少なくとも Al_2O_3 を用いる理由としては、(1) Al_2O_3 のメディアン径が、多孔膜に求められる細孔構造(メディアン径 $0.02 \sim 0.09 \mu m$)の形成に好適である点、(2)酸化・還元の際の電位($0 \sim 5 V / vs Li$)に対しても安定である点、(3)粒子表面の凹凸が少なく(表面積が小さく)、少量の樹脂結着剤の使用で高強度の多孔膜を得やすい点、などが挙げられる。

多孔膜は、その原料ペーストを正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布し、必要であれば乾燥することにより、その表面に接合した状態で得ることができる。乾燥は、 $50 \sim 150^\circ C$ で1分～30分間行うことが好ましい。電極表面に形成された乾燥膜は、その後必要に応じて圧延を行うことにより多孔膜としてもよい。

多孔膜の原料ペーストは、フィラーと樹脂結着剤とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、水、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMP)、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。

多孔膜の原料ペーストにおける原料(フィラーおよび樹脂結着剤の合計)の含有量は、25～70重量%であることが好ましい。原料含有量が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

本発明の好ましい一態様では、フィラーおよび樹脂結着剤からなる多孔膜のバブルポイント法により求められる空隙の平均孔径が、 0.02

～0.09 μm に制御されている。

多孔膜内に多くの空隙を確保することができたとしても、空隙の平均孔径が0.02 μm 未満では、溶媒和したリチウムイオンの移動が、フィルター粒子や樹脂結着剤によって妨げられるため、リチウムイオン伝導性が不十分になる。一方、空隙の平均孔径が0.09 μm をこえると、リチウムイオンの移動を促進する毛細管現象を活用することができず、やはりリチウムイオン伝導性が不十分になる。

ここで、多孔膜内の空隙の平均孔径は、バブルポイント法（ASTM F316-86、JIS K3832）により求められる。具体的には、平均孔径 d は以下のような方法でメディアン径として求めることができる。

(1) まず、乾燥状態の多孔膜の片側から空気圧を印加して、空気圧 P (Psi) と多孔膜を通過する空気流量（乾燥流量 D 、単位はリットル/分）との関係を求める。

(2) 次に、多孔膜内の空隙に溶媒（水、アルコールなど）を吸収させた後、多孔膜の片側に溶媒との接触界面を形成し、その裏側から空気圧を印加して、空気圧 P (Psi) と多孔膜を通過する空気流量（濡れ流量 W 、単位はリットル/分）との関係を求める。このとき多孔膜の表面に気泡の発生が観察できる最小圧力（バブルポイント）を P_0 とする。このときの W 値は0であり、 P が一定の値に達すると D 値と W 値は一致するようになる。 D 値と W 値とが一致する最小圧力を P_0 とする。

(3) P_0 から P までの圧力範囲において、 P と $\Delta(W/D)$ との関係を求め、これを $d = 0.451 \gamma / P$ (γ : 水の表面張力、単位は mN/m) の関係を用いて、 d と $\Delta(W/D)$ との関係に換算する。

(4) 得られた換算値から、 $Q = \Delta(W/D) \times 100$ で定義される流量パーセント Q の分布を求め、その分布における d のメディアン値が d

となる。分布を求める際のP値の区間幅は、特に限定されないが、例えば150～250Psiである。

バブルポイント法により求められる空隙の平均孔径が0.02～0.09 μ mの多孔膜を得る場合にも、樹脂結着剤は、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子を含むことが好ましい。

多孔膜内の空隙の平均孔径を制御する方法としては、特に限定されないが、原料ペーストの粘度、電極表面に塗布後の乾燥条件、圧延条件などにより平均孔径を制御することが可能である。

好適な条件は電池の種類等によって異なるため、一概には言えないが、例えば後述の実施例1と同様の電池の場合、原料ペーストの粘度は1000～10000cP、電極表面に塗布した後の乾燥温度は45～200℃、圧延の線厚は1～1000kgf/cm程度が好ましい。

本発明の好ましい一態様では、フィラーおよび樹脂結着剤からなる多孔膜の伸び率が15%以上に制御されている。

多孔膜内に多くの空隙を確保することができたとしても、多孔膜の伸び率が不十分では、極板群内部における応力に多孔膜が耐えることができない。短絡発生を抑制し、信頼性の高い電池を得る観点からは、多孔膜の伸び率が15%以上であることを要する。

伸び率が15%未満では、例えば極板を捲回する場合、多孔膜に亀裂が生じ、短絡が発生する可能性が高くなる。亀裂は、捲回による曲率半径の最も小さい最内周部で発生しやすい。多孔膜の最内周部の直径Rは約3mmにもなる。ここで、伸び率は、JIS C 2318に規定されている方法に従って測定することができる。

本発明の好ましい一態様では、フィラーおよび樹脂結着剤からなる多孔膜中の樹脂結着剤の含有量が、第1表面側で少なく、第2表面側で多くなっている。ただし、第1表面とは、多孔膜の電極表面と接着してい

る側の表面であり、第2表面とは、その反対側の表面である。

多孔膜は、1層の膜からなるものでも良いし、複数層の膜からなるものでも良い。

1層の膜からなる多孔膜は、フィラーと樹脂結着剤と液状成分とを含む多孔膜の原料ペーストを電極上に塗布し、乾燥することで得ることができる。乾燥により液状成分を揮発させるスピードを早くすることで、液状成分の揮発とともに樹脂結着剤が多孔膜の第2表面側に移動する。その結果、電極表面から多孔膜の第2表面側に向かって、樹脂結着剤の含有率が次第に多くなる。すなわち多孔膜の厚み方向において、樹脂結着剤に濃度勾配が形成される。

電極上に塗布された原料ペーストの乾燥温度は、100℃以上180℃以下が好ましい。乾燥温度が100℃より低い場合、液状成分を揮発させるスピードが遅くなり、多孔膜の厚み方向において、樹脂結着剤の濃度分布が均一になることがある。一方、乾燥温度が180℃より高い場合、多孔膜の第2表面側で樹脂結着剤が過多になることがある。その結果、多孔膜や電極による電解液の吸液性が阻害され、放電特性が低下する。

次に、複数層の膜からなる多孔膜は、以下の方法で作成することができる。まず、樹脂結着剤の含有率が異なる複数の多孔膜の原料ペーストを調製する。最初に、樹脂結着剤の含有率の低い原料ペーストを電極上に塗布し、乾燥して、1層目の膜を形成する。その後、1層目の膜の上に、樹脂結着剤の含有率の高い原料ペーストを、塗布し、乾燥して、2層目の膜を形成する。多孔膜が3層以上の膜からなる場合には、さらに樹脂結着剤の含有率の高い原料ペーストを用いて、同様の操作を繰り返す。すなわち、樹脂結着剤の含有率が異なる原料ペーストを、樹脂結着剤の含有率が低いものから順に、電極上に塗布し、乾燥し、膜を形成す

る。

複数層の膜からなる多孔膜を形成する方法は、1層の膜からなる多孔膜を形成する方法に比べ、各膜中の樹脂結着剤の含有率を任意に変えられるという利点がある。また、それぞれが異種フィラーを含む複数層の膜を積層して多孔膜を形成しても良い。

1層の膜からなる多孔膜を形成する方法では、樹脂結着剤は液状成分に溶解することが望ましい。一方、複数層の膜からなる多孔膜を形成する方法では、液状成分に溶解せず、例えば液状成分に分散するだけの樹脂結着剤でも好適に用いることができる。

多孔膜の第2表面側の表層部において、フィラーと樹脂結着剤との合計に占めるフィラーの含有率は、70重量%以上98重量%以下、さらには90～98重量%であることが望ましい。ただし、ここでは「表層部」の厚さを、多孔膜の厚さの20%と定義する。

多孔膜の第2表面側の表層部において、フィラーと樹脂結着剤との合計に占めるフィラーの含有率が98重量%を超え、樹脂結着剤の含有率が2重量%未満の場合、極板を捲回等する時に、多孔膜の割れを抑制できない場合がある。

また、多孔膜の第2表面側の表層部において、フィラーと樹脂結着剤との合計に占めるフィラーの含有率が70重量%未満になり、樹脂結着剤の含有率が30重量%を超える場合、多孔膜や電極による電解液の吸液性が妨げられることがある。

本発明は、例えば正極と負極とを、多孔膜のみを介して渦巻状に捲回したりリチウムイオン二次電池に適用することができる。この場合、多孔膜の厚さは、多孔膜による極板間を電子的に絶縁する機能と安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、10～50 μ m、さらには10～30 μ mであることが好ましい。

複数層の膜からなる多孔膜を形成する場合も、複数層の膜の合計厚さを $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらには $10 \sim 30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

本発明は、また、正極と負極とを、多孔膜およびセパレータを介して渦巻状に捲回したリチウムイオン二次電池にも適用することができる。この場合、多孔膜の厚さは、特に限定されないが、多孔膜による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、多孔膜の厚さは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。複数層の膜からなる多孔膜を形成する場合も、複数層の膜の合計厚さを $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、セパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらには $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

本発明は、さらに、上記のように正極と負極とを捲回せず、単に積層しただけの電池にも適用することができる。多孔膜の厚さは捲回型の電池と同様である。

セパレータは、リチウムイオン二次電池の使用環境に耐え得る材料からなることが要求される。そのような材料として、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂からなる微多孔フィルムが一般的であるが、特に限定されない。微多孔フィルムは、1種のポリオレフィン樹脂からなる単層膜であってもよく、2種以上のポリオレフィン樹脂からなる多層膜であってもよい。

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極は、通常、正極芯材およびそれに担持された正極合剤からなる。正極合剤は、一般に正極活物質と結着剤と導電剤を含む。

正極活物質には、複合酸化物が用いられる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガ

ン酸リチウム (LiMn_2O_4)、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含む複合酸化物もある。

正極合剤に含ませる結着剤には、例えばポリテトラフルオロエチレン、変性アクリロニトリルゴム粒子、ポリフッ化ビニリデンなどが用いられるが、特に限定されない。ポリテトラフルオロエチレンや変性アクリロニトリルゴム粒子は、正極合剤の原料ペーストの増粘剤となるカルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、変性アクリロニトリルゴムなどと組み合わせて用いることが好ましい。ポリフッ化ビニリデンは、単一で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極は、通常、負極芯材およびそれに担持された負極合剤からなる。負極合剤は、一般に負極活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。

負極活物質には、例えば各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、非晶質炭素などの炭素材料、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料等が用いられる。

負極合剤に含ませる結着剤には、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンの変性体、スチレンブタジエンゴム、フッ素樹脂、セルロース樹脂などが用いられる。

正極合剤や負極合剤に含ませる導電剤には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。

非水電解液は、一般に非水溶媒およびそれに溶解するリチウム塩からなる。非水電解液には、添加剤として、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ジフェニルエーテルなどを含ませることが好ましい。

非水溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられる。これらは2種以上を組み合わせる用いることが多い。

リチウム塩としては、例えば六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などが用いられる。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

実施例 1

図2および図3を参照しながら説明する。

(i) 正極の作製

100重量部の LiCoO_2 に対し、結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン (PVDF) と、導電剤として3重量部のアセチレンブラックを添加し、適量のNMP (N-メチル-2-ピロリドン) を加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。

得られた正極合剤ペーストを、厚さ20 μm のアルミニウム箔基材21の両面に塗布し、正極合剤22における活物質密度 (LiCoO_2 の密度) が3.3 g/ml になるように圧延し、正極23とした。正極23にはアルミニウム製の正極リード24を接続した。

(ii) 負極の作製

100重量部の球状人造黒鉛に対し、結着剤として1重量部のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体と、増粘剤として1重量部のカルボキシメチルセルロースを添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

ここでは、結着剤のスチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体として、日本ゼオン（株）製のBM400Bを用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ15 μm の銅箔芯材25の片面に塗布し、負極合剤26における活物質密度（黒鉛の密度）が1.4 g/m³になるように圧延し、負極27とした。負極27には銅製の負極リード28を接続した。

(iii) 多孔膜の形成

表1および2に示すような割合で、原料を混合して、多孔膜の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料（フィラーおよび樹脂結着剤の合計）の含有量は、いずれの場合も50重量%とした。

樹脂結着剤がBM500Bを含む場合には、フィラーおよび樹脂結着剤をNMPに分散もしくは溶解させ、混練して、原料ペーストを調製した。

樹脂結着剤がAD-211を含む場合には、フィラーおよび樹脂結着剤を水に分散もしくは溶解させ、混練して、原料ペーストを調製した。

次に、多孔膜の原料ペーストを、負極27の片面に負極合剤26が完全に覆われるように、厚さ20 μm で塗工し、多孔膜31を形成した。そして、多孔膜の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

表 1

実施例	フィラー100重量部あたりの樹脂結着剤の量 (重量部)		フィラーの平均粒径 (μm)		多孔膜の剥れ	ハイレット特性(X)	最高到達温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	BM500B	PVDF	7 μm a	7 μm b			
A1	2	2	0.4	-	なし	86.3	167
B1	0.75	0.75	0.4	-	なし	89.9	165
比較電池 1a	0.5	0.5	0.4	-	有り	-	166
C1	3	3	0.4	-	なし	84.1	167
D1	4	4	0.4	-	なし	80.5	169
比較電池 2a	5	5	0.4	-	なし	73.8	165
E1	2	2	0.4	0.05 (B/A=0.125)	なし	87.8	166
F1	2	2	0.4	0.02 (B/A=0.05)	なし	88.8	169
G1	2	2	0.4	0.01 (B/A=0.025)	僅か	89.2	168
H1	2	2	0.4	0.1 (B/A=0.25)	なし	86.6	163
I1	2	2	0.4	0.15 (B/A=0.375)	なし	85.1	166
J1	2	2	0.2	-	僅か	85.8	164
K1	2	2	1	-	なし	86.4	166
L1	2	2	2	-	なし	86.7	168
M1	0.8	3.2	0.4	-	僅か	85.6	172
N1	3.2	0.8	0.4	-	なし	85.5	166
比較電池 3a	微多孔フィルム		-	-	-	88.7	188
O1	2	2	0.1	-	僅か	89.4	168
P1	2	2	5	-	なし	81.6	168

表 2

実施例	フィラー100重量部あたりの樹脂結着剤の量 (重量部)		フィラーの平均粒径 (μm)		多孔膜の剥れ	ハイレット特性(X)	最高到達温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	AD-211	CMC	7 μm a	7 μm b			
Q1	2	2	0.4	-	なし	86.4	166
R1	0.75	0.75	0.4	-	なし	89.7	165
S1	4	4	0.4	-	なし	83.8	168

以下に原料について説明する。

[樹脂結着剤]

樹脂結着剤には、コアシェル型のゴム粒子と、分子量35万のポリフッ化ビニリデン (PVDF) もしくはカルボキシメチルセルロース

(CMC) とを併用した。

ここでは、コアシェル型のゴム粒子には、それぞれアクリロニトリル-アクリレート共重合体からなるゴム粒子である日本ゼオン（株）製の BM500B もしくは AD-211 を用いた。ゴム粒子の平均粒径は、いずれも $0.2\mu\text{m}$ である。

ゴム粒子 (BM500B) の FT-IR 測定で得られる吸収スペクトルを図 6 に示す。測定装置には、ニコレー社製の顕微 FT-IR (Continuum、光源: AVATAR-360) を用いた。

測定条件は、サンプルスキャン回数 32、バックグラウンドスキャン回数 32、分解能 4000、サンプルゲイン 1.0 とした。また、測定用の試料には、ゴム粒子を NMP に分散させ、KBr 板上に塗布し、乾燥したものを用いた。

図 6 において、 2240cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、 1733cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づくものである。図 6 においては、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）は、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）の約 10 倍となっている。

なお、ゴム粒子 (AD-211) についても、同様の FT-IR 測定結果が得られている。

[フィラー]

フィラーには、 Al_2O_3 を用いた。ここでは、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ のアルミナ a を単独で、もしくはアルミナ a と平均粒径 $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ のアルミナ b との混合物を用いた。混合物におけるアルミナ a およびアルミナ b の含有量は、それぞれ 90 重量% および 10 重量% とした。なお、アルミナ混合物の粒度分布を測定したところ、

0.35 μm と0.2 μm 以下に、それぞれ粒径ピークが観測された。

(iv) 電池の組立

その後、図2に示すように多孔膜31の上に正極23を配し、一對の正極と負極からなる積層型の単電池を構成した。この単電池をアルミニウムラミネートシートからなる外装体32で被覆し、その後、非水電解液を外装体内に注入した。

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1:1の混合溶媒に、1mol/リットルの濃度になるように六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して4体積%のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

次いで、正極リード24と負極リード28の一部を覆う樹脂シール材33を、それぞれ外装体32の開口端部に位置合わせし、各リードの自由端部を外部に引き出した状態で真空下で外装体32を密閉した。こうして、図3に示されるような理論容量600mAhのリチウムイオン二次電池を完成した。

なお、比較のために、多孔膜の代わりに通常のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータ(厚さ20 μm)だけを用いた場合についても、同様に電池を作製した。

(vi) 電池の安全性

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、60mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、充電状態の各電池を160℃ま

で昇温させた。160℃で加熱を停止し、電池を宙吊り状態にし、その後の発熱挙動を熱電対で測定した。このときの各電池の最高到達温度を表1および2に示す。

(vii) 電池のハイレート特性

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120mAで電池電圧が4.2Vになるまで充電し、60mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、600mAで電池電圧が3Vになるまで放電した。そして、600mA放電時の放電容量の60mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表1および2に示す。

(viii) 評価結果

表1の結果より、多孔膜内の樹脂結着剤の量が少ないと、多孔膜に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜が得られないことがわかる。また、樹脂結着剤が多すぎると、レート特性が大きく低下することがわかる。

一方、多孔膜における樹脂結着剤の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部とした場合には、高度な安全性と好適なハイレート特性が得られている。このことは、フィラーと樹脂結着剤との混合割合が重要であることを示唆している。また、樹脂結着剤がリチウムイオン伝導性を維持しながら多孔膜強度を維持するのに好適な物性を有することを示唆している。

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比(B/A値)が大きくなるに従い、レート特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜の強度が低下する傾向があることがわ

かる。

なお、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、樹脂結着剤が不足して、多孔膜に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーの平均粒径が大きすぎると、樹脂結着剤が余剰となって、ハイレート特性が低下する傾向が見られる。

実施例 2

(i) 正極および負極の作製

実施例 1 と同様に正極と負極を作製した。

(ii) 多孔膜の形成

実施例 1 と同様に多孔膜の原料ペーストを調製した。ここでは、表 3 に示すような割合で、フィラーと樹脂結着剤とを NMP に分散させ、混練して、多孔膜の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料（フィラーと樹脂結着剤との合計）の含有量は、いずれの場合も 50 重量%とした。フィラーには、平均粒径 0.4 μm のアルミナ (Al_2O_3) を単独で用いた。

表 3

実施例	フィラー 100 重量部あたりの樹脂結着剤の量 (重量部)		フィラーの平均粒径 (μm)	多孔膜内の細孔の平均孔径 (μm)	多孔膜の剥れ	ハイレート特性 (%)
	BM500B	PVDF				
A2	0.75	0.75	0.4	0.05	なし	87.6
比較電池 1b	0.5	0.5	0.4	0.05	有り	-
B2	3	3	0.4	0.05	なし	84.1
C2	4	4	0.4	0.05	なし	80.9
比較電池 2b	5	5	0.4	0.05	なし	76.5
比較電池 3b	2	2	0.4	0.01	なし	75.9
D2	2	2	0.4	0.02	なし	84.0
E2	2	2	0.4	0.05	なし	86.1
F2	2	2	0.4	0.07	なし	85.2
G2	2	2	0.4	0.09	なし	82.9
比較電池 4b	2	2	0.4	0.12	なし	77.0
H2	0.8	3.2	0.4	0.05	なし	85.8
I2	3.2	0.8	0.4	0.05	なし	84.3
J2	2	2	0.2	0.05	僅か	87.2
K2	2	2	1	0.05	なし	82.9
L2	2	2	2	0.05	なし	80.8

図 2、3 に示すように、多孔膜の原料ペーストを、負極 27 の片面に負極合剤 26 が完全に覆われるように、厚さ $20\mu\text{m}$ で塗工し、乾燥後に所定の線圧でカレンダー圧延を施して、表 3 に示すような平均孔径の空隙を有する多孔膜 31 を形成した。そして、多孔膜の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

(iii) 平均孔径の測定

空隙の平均孔径は、PMI 社製のバームポロメータを用いるバブルポイント法により測定した。濡れ流量 W の測定の際に用いる溶媒には水を用いた。

孔径測定用に作製した負極から多孔膜を剥がし、これを用いて孔径分布を求めてもよいが、ここでは、あらかじめ負極の孔径分布を求め、次いで多孔膜を形成した負極の孔径分布を求め、両者の差から、多孔膜の

みの孔径分布を求めた。負極が有する空隙の孔径は通常 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、多孔膜が有する空隙の孔径は通常 $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ であるため、多孔膜のみの孔径分布を抽出することは容易である。

具体的には、負極もしくは多孔膜を形成した負極の試料に空気圧を 250 P s i まで印加して乾燥流量 D を求めた。続いて、試料を水で十分に濡らしてから、試料を設置した容器に水を満たし、試料に空気圧を 250 P s i まで印加して、濡れ流量 W を求めた。いずれの試料においても、 $160 \sim 230 \text{ P s i}$ の範囲で D 値と W 値とが一致した。

各試料において、バブルポイントから D 値 = W 値となる点までの流量パーセント Q の分布を求めた。多孔膜を形成した負極における分布から、負極における分布を差し引いて、多孔膜における分布を抽出した。抽出された分布における孔径 d のメディアン値を、多孔膜が有する空隙の平均孔径として求めた。

なお、流量パーセント Q は、以下で定義され、 D 値 = W 値のとき、 Q の積算値は 100% となる。

$$Q = \Delta (W/D) = (W_h/D_h - W_l/D_l) \times 100$$

W_h : 高圧側の濡れ流量 (単位 L/min)

W_l : 低圧側の濡れ流量 (単位 L/min)

D_h : 高圧側の乾燥流量 (単位 L/min)

D_l : 低圧側の乾燥流量 (単位 L/min)

(iv) 電池の組立

得られた空隙の平均孔径が制御された多孔膜を負極上に形成したこと以外、実施例 1 と同様にして、図 3 に示されるような理論容量 600 mAh のリチウムイオン二次電池を完成した。

(v) 電池のハイレート特性

実施例 1 と同様に、電池のハイレート特性を評価した。結果を表 3 に示す。

(vi) 評価結果

表 3 の結果からも、多孔膜内の樹脂結着剤の量が少ないと、多孔膜に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜が得られないことがわかる。また、樹脂結着剤が多すぎると、レート特性が低下することがわかる。すなわち表 3 の結果は、優れたレート特性を得るためには、多孔膜における樹脂結着剤の含有量を、フィラー 100 重量部あたり、1.5 ～ 8 重量部とすべきことを示唆している。

次に、多孔膜内に含まれる樹脂結着剤の量およびフィラーの平均粒径が同じ場合でも、多孔膜内の空隙の平均孔径が小さすぎたり、大きすぎたりすると、レート特性が低下することがわかる。すなわち表 3 の結果は、優れたレート特性を得るためには、多孔膜内の細孔の平均孔径を、0.02 ～ 0.09 μm とすべきことを示唆している。

また、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、樹脂結着剤が不足して、多孔膜に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーの平均粒径が大きすぎると、ハイレート特性が低下する傾向が見られるが、これは樹脂結着剤が余剰となったり、リチウムイオンの移動に適した孔径を有する空隙が得られなくなるためと考えられる。

実施例 3

(i) 正極の作製

極板のサイズを所定の大きさに変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、正極を作製した。

(ii) 負極の作製

銅箔芯材の両面に活物質密度（黒鉛の密度）が 1.4 g/ml になるように圧延した負極合剤を担持させたことと、極板のサイズを所定の大きさに変更したこと以外、実施例 1 と同様にして、負極を作製した。

(iii) 多孔膜の形成

表 4 に示すような割合で、フィラーと樹脂結着剤とを NMP に分散させ、混練して、多孔膜の原料ペーストを調製した。ペーストにおける原料（フィラーと樹脂結着剤との合計）の含有量は、いずれの場合も 50 重量%とした。

実施例 1 と同様に、フィラーには、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ のアルミナ a を単独で、もしくはアルミナ a と平均粒径 $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ のアルミナ b との混合物を用いた。混合物におけるアルミナ a およびアルミナ b の含有量は、それぞれ 90 重量%および 10 重量%とした。

次に、多孔膜の原料ペーストを、負極の両面に負極合剤が完全に覆われるように、厚さ $20 \mu\text{m}$ で塗工し、 90°C で 20 分間乾燥し、多孔膜を形成した。そして、多孔膜の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

表 4

実施例	フィラ-100 重量部あたりの樹脂成分の量 (重量部)		フィラの平均粒径 (μm)		多孔膜の割れ	多孔膜の伸び率 (%)	短絡	ハレート特性 (%)
	BM500B	PVDF	7A:3A	7A:3B				
A3	2	2	0.4	-	なし	18.6	なし	85.7
B3	3.2	0.8	0.4	-	なし	15.1	なし	88.0
C3	0.75	0.75	0.4	-	なし	15.6	なし	89.2
D3	4	4	0.4	-	なし	20.8	なし	83.1
E3	2	2	0.4	0.05(B/A=0.125)	なし	20.8	なし	87.5
F3	2	2	0.4	0.02(B/A=0.05)	なし	20.4	なし	88.4
G3	2	2	0.4	0.1(B/A=0.25)	なし	19.5	なし	86.1
H3	0	4	0.4	-	なし	10.3	有り	-
I3	0.5	0.5	0.4	-	有り	7.7	有り	-
J3	5	5	0.4	-	なし	19.8	なし	64.9
K3	2	2	0.4	0.01(B/A=0.025)	有り	13.8	有り	-
L3	2	2	0.4	0.15(B/A=0.375)	なし	15.5	なし	82.3

(iv) 電池の組立

図 7 を参照しながら説明する。

負極 270 の表面に接着した多孔膜 310 の上に、正極 230 を配し、全体を捲回して、円筒形の極板群を得た。この極板群の上下に絶縁リング 310a および 310b を配し、鉄製の電池缶 290 に挿入した。次

いで、正極リード240と負極リード280を、それぞれ封口板300の内側および電池缶の内底面に溶接した。その後、非水電解液を電池缶内に注入し、最後に電池缶の開口端部をガスケット320を介して封口板300の周縁部にかしめた。非水電解液には、実施例1と同じものを用いた。

こうして、図7に示されるような理論容量2000mAhのリチウムイオン二次電池（18650：直径18mm、高さ65mmの円筒形）を完成した。

(v) 多孔膜の伸び率

多孔膜の伸び率は、JIS C 2318に従い、以下の要領で測定した。

まず、各電池に用いた多孔膜の原料ペーストを、ポリエチレンテレフタレート（PET）製のフィルム上に厚さ20μmで塗工し、90℃で20分間乾燥させた。その後、PETフィルムから乾燥後の多孔膜を剥がし、得られた多孔膜を15mm×25mmの大きさに裁断して、伸び率測定用の試料とした。

伸び率測定用の試料を所定の引張試験機に設置し、1分間あたり5mmの伸びが得られる引張速度で試験を実施した。そして、試料長さ（25mm）に対する試料が破断した際の伸びの割合（%）で伸び率を求めた。結果を表4に示す。

(vi) 短絡の有無

封口後の完成した電池について、以下に示したパターンで予備充放電を行い、45℃環境下で7日間保存した。

定電流充電：400mA（終止電圧4.0V）

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

定電流充電：400 mA（終止電圧4.0 V）

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

定電流充電：400 mA（終止電圧4.0 V）

前記保存の前後において、各電池の電圧を測定し、保存後の外部電圧の降下が70 mV以上のものを短絡有りと判断した。結果を表4に示す。

（vii）電池のハイレート特性

前記45℃で7日間の保存後に短絡の無い良品電池について、その後、20℃環境下で、以下のパターンの充放電を行った。

（1）予備放電

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

（2）第1パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

（3）第2パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：4000 mA（終止電圧3.0 V）

そして、4000 mA放電時の放電容量の400 mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表4に示す。

（viii）評価結果

表4の結果より、多孔膜内の樹脂結着剤の量が少ないと、多孔膜に剥がれが生じ、十分な伸び率を有する多孔膜が得られないことがわかる。

また、樹脂結着剤が多すぎると、ハイレート特性が大きく低下することがわかる。すなわち、表4の結果も、多孔膜における樹脂結着剤の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5~8重量部とすべきことを示唆している。また、多孔膜の伸び率が15%未満では、短絡の可能性が高くなることがわかる。

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比(B/A値)が大きくなるに従い、多孔膜の伸び率が減少し、ハイレート特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜の伸び率が低下する傾向があることがわかる。

実施例 4

電池 1~7

(i) 正極の作製

コバルト酸リチウム3kgと、結着剤として呉羽化学(株)製の#1320(ポリフッ化ビニリデンを12重量%含むNMP溶液)を1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを15 μ m厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを160 μ mとした。その後、極板を直径18mm、高さ65mmサイズの電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、正極フープを得た。

(ii) 負極の作製

人造黒鉛3kgと、結着剤として日本ゼオン(株)製のBM-400B(スチレン-ブタジエン共重合体を40重量%含む水性分散液)75gと、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース30g

と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを $10\mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを $180\mu\text{m}$ とした。その後、極板は、前記電池ケースに挿入可能な幅に裁断し、負極フープを得た。

(iii) 多孔膜の形成

電池1～7においては、負極上に1層の多孔膜を作製した。

無機酸化物フィラーとしてメディアン径 $0.3\mu\text{m}$ のアルミナ 960g と、結着剤として変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製のBM-720H、固形分8重量%、NMP 92重量%） 500g と、適量のNMPとを、双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを負極の両面に塗布し、表5に示した乾燥条件で乾燥して、厚さ $6\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。

(iv) 電池の組立

正極と、多孔膜を有する負極とを、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔フィルムからなるセパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、非水電解液を 5.5g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒形リチウムイオン二次電池を作製した。

ここで、非水電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $2:3:3$ の混合溶媒に、 1mol/L の濃度になるように六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解したものをを用いた。また、非水電解液に対して3重量%のビニレンカーボネートを添加した。

電池 8

負極上に以下の要領で2層の多孔膜を作製したこと以外、電池1と同様にして電池8を作製した。

電池1と同じアルミナ990gと、結着剤としてBM-720Hを125gと、適量のNMPとを、双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを負極の両面に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚さ4μmの1層目の多孔膜を作製した。

次に、電池1と同じアルミナ980gと、結着剤としてBM-720Hを250gと、適量のNMPとを、双腕式練合機に入れ、攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚さ2μmの2層目の多孔膜を形成した。

電池 9

負極上に以下の要領で2層の多孔膜を作製したこと以外、電池1と同様にして電池9を作製した。

まず、電池8と同様に1層目の多孔膜を形成した。その後、電池1と同じアルミナ900gと、結着剤BM-720Hを1250gと、適量のNMPからなる多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを1層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で10秒間乾燥して厚さ2μmの2層目の多孔膜を形成した。

電池 10

負極上に以下の要領で2層の多孔膜を作製したこと以外、電池1と同様にして電池10を作製した。

まず、電池 8 と同様に 1 層目の多孔膜を形成した。その後、電池 1 と同じアルミナ 700 g と、結着剤 BM-720H を 3750 g と、適量の NMP からなる多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを 1 層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で 10 秒間乾燥して厚さ 2 μ m の 2 層目の多孔膜を形成した。

電池 1 1

負極上に以下の要領で 2 層の多孔膜を作製したこと以外、電池 1 と同様にして電池 1 1 を作製した。

まず、電池 8 と同様の 1 層目の多孔膜を形成した。その後、電池 1 と同じアルミナ 600 g と、結着剤 BM-720H を 5000 g と、適量の NMP からなる多孔膜の原料ペーストを調製した。このペーストを 1 層目の多孔膜の上に塗布し、90℃で 10 秒間乾燥して厚さ 2 μ m の 2 層目の多孔膜を形成した。

電池 1 2

無機酸化物フィラーとして、アルミナの代わりチタニアを用いたこと以外は、電池 9 と同様にして電池 1 2 を作製した。

電池 1 3

結着剤として、BM-720H の代わりに PVDF を用いたこと以外は、電池 9 と同様にして電池 1 3 を作製した。

比較電池 1

負極上に、電池 8 の 1 層目の多孔膜と同様の多孔膜を 2 層積層したことで、電池 1 と同様にして比較電池 1 を作製した。

比較電池 2

フィラーとして、アルミナ代わりにポリエチレン（PE）製ビーズを用いたこと以外は、電池 9 と同様にして比較電池 2 を作製した。

比較電池 3

負極上に多孔膜を形成しなかったこと以外、電池 1 と同様にして比較電池 3 を作製した。

(v) 多孔膜強度

比較電池 3 の負極以外の上述の負極について、多孔膜を有する負極を、 $\phi 5\text{ mm}$ の丸棒を軸として捲回し、その後、多孔膜および負極の割れ具合を観察した。多孔膜および負極に、欠け、クラックおよび脱落が観察されなかった場合は「OK」、観察された場合は「NG」とした。その結果を表 5 に示す。また、各電池の構成条件も表 5 中に示す。なお、多孔膜および負極の強度が「NG」の場合には、電池の作製を中止した。

(vi) 放電特性

作製した電池について、以下に示したパターンで予備充放電を行い、 45°C 環境下で 7 日間保存した。

定電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

定電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V）

定電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

定電流放電：400 mA（終止電圧 3.0 V）

定電流充電：400 mA（終止電圧 4.0 V）

その後、 20°C 環境下で、以下のパターンの充放電を行った。

〈1〉 予備放電

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

〈2〉 第1パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：400 mA（終止電圧3.0 V）

〈3〉 第2パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：4000 mA（終止電圧3.0 V）

この時の放電容量の結果を表5中に示した。

（vi） 釘刺し試験

放電特性を評価後の電池について、以下の充電を行った。

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.25 V）

定電圧充電：4.25 V（終止電流100 mA）

充電後の電池に対して、その側面から、 $\phi 2.7$ mmの鉄製丸釘を、20℃環境下で、5 mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度の結果を表5中に示した。

表 5

実施例	多孔膜				乾燥温度 (℃)	乾燥時間 (秒)	多孔膜 強度	放電特性		釘刺し試験		
	層構造	種類	7μm					400mA	4000mA	1秒後	90秒後	
			1層目 含有率(%)	2層目 含有率(%)								
1	1層	7μm	96	BM-720H	100	10	OK	2010	1859	63	88	
2					120		OK	2012	1891	64	87	
3					140		OK	2013	1882	64	86	
4					160		OK	2013	1852	63	89	
5					180		OK	2012	1831	62	88	
6					200		OK	2009	1811	77	104	
7	2層	7μm	99	BM-720H	90	10	OK	2010	1790	75	102	
8					99		98	OK	2011	1890	65	89
9					99		90	OK	2010	1829	64	87
10					99		70	OK	2012	1790	63	88
11					99		60	OK	2009	1740	69	88
12					99		90	OK	2013	1832	71	90
13	比較電池 1d 比較電池 2d 比較電池 3d	7μm	99	PVDf BM-720H	90	なし	OK	2009	1859	72	146	
比較電池 1d					99		99	NC	未評価	未評価	未評価	未評価
比較電池 2d					99		90	OK	2012	1851	146	未評価
比較電池 3d					なし		なし	なし	未評価	2012	1710	146

(vii) 評価結果

電池 1～7 のように、乾燥温度 90～200℃で、アルミナが 96 重量%の多孔膜を負極上に 1 層のみ形成した場合、比較電池 1 に比べ、多孔膜の強度、放電特性、釘刺し試験ともによい結果が得られた。また、電池 1～7 の放電特性は、比較電池 3 に比べても良好であった。

乾燥温度が 200℃の場合の電池 6 は、電池 1～5 に比べ、定電流 4000 mA での放電特性において、放電容量が低く、釘刺し試験においても、90 秒後の到達温度が高かった。乾燥温度が 90℃の場合の電池 7 は、電池 1～5 に比べ、釘刺し試験において、90 秒後の到達温度が高かった。

そこで、電池 1～7 について、多孔膜の厚み方向に対するアルミナの含有率を分析した。その結果、乾燥温度が高い方が、多孔膜表面側のアルミナ含有率が少なくなり、結着剤が多くなることがわかった。特に、乾燥温度が 200℃の電池 6 の場合、多孔膜表面側のアルミナ含有率は 60 重量%であった。乾燥温度が 200℃になると、多孔膜表面側の結着剤が多くなることにより、電解液の吸液性が阻害され、放電特性が低下するものと考えられる。

また、乾燥温度が 90℃の電池 7 の場合、多孔膜表面側のアルミナ含有率は 95.5 重量%であり、多孔膜全体に占めるアルミナ含有率である 96 重量%との差が僅かであった。従って、多孔膜表面側のフィラー含有率と多孔膜全体に占めるフィラー含有率との差は、1 重量%以上とすることが望まれる。また、放電特性と釘刺し試験の視点から、電極上に多孔膜を 1 層形成する場合の乾燥温度は、100～180℃に設定することが好ましい。

電池 8～11 のように、2 層目の多孔膜のアルミナ含有率を 60～98 重量%の範囲で変化させた場合、比較電池 1 および 3 に比べ、多孔

膜の強度、放電特性もしくは釘刺し試験において、良い結果が得られた。電池 11 は、電池 8 ~ 10 に比べ、定電流 4000 mA の放電特性において、放電容量が低かった。これは 2 層目の多孔膜の結着剤が多いため、フィラー間の隙間が十分に確保できなくなり、電極への電解液の供給が不十分になったためと考えられる。

また、比較電池 1 のように、アルミナが 99 重量% の多孔膜を負極上に 2 層形成した場合、捲回による多孔膜の強度試験において、負極合剤の脱落が観察されたため、電池を作製するに至らなかった。したがって、多孔膜の強度と放電特性の両視点から、多孔膜表面側に占める無機酸化物フィラーの含有率は、70 ~ 98 重量% の範囲が好ましい。

比較電池 2 のように、PE 製ビーズを用いた場合、釘刺し試験において、多孔膜がない場合と同等の結果であった。このことは、セパレータである微多孔フィルムと同程度の耐熱性のフィラーを用いた場合には、本発明が意図する効果が発揮されないことを示している。したがって、フィラーには無機酸化物を選択することが必須である。

電池 12 のように、アルミナの代わりにチタニアを用いた場合、アルミナと同様の効果を確認できた。このことから、アルミナ以外の無機酸化物フィラーも使用可能である。

電池 13 のように、結着剤が P V D F からなる多孔膜を用いた場合、釘刺し試験において、1 秒後の到達温度は、他の実施例とほぼ同等であるが、90 秒後の到達温度は高くなっている。この電池を分解した結果、多孔膜の存在は確認できたが、電池 1 ~ 12 の電池に比べ、短絡箇所が大きかった。このことから、多孔膜の結着剤としては、結着剤自体の焼失や熔融が起こりに難いもの、具体的には分解開始温度が 250℃ 以上であり、結晶融点 が 250℃ 以上であるものが好ましい。例えば、非結晶性で分解開始温度が 320℃ であるアクリロニトリル単位を含むゴム

性状高分子を結着剤として用いることが好ましい。

比較電池 3 のように多孔膜がない場合は、電池 1 ~ 1 3 と比較電池 1 のように多孔膜を電極上に形成した場合に比べ、1 秒後の到達温度が高くなっている。試験後にこれら電池を分解した結果、比較電池 3 の電池は、セパレータが広範囲に渡って熔融していた。これに対し、電池 1 ~ 1 3 と比較電池 1 の電池は、多孔膜が作製時のまま電極上に存在しており、セパレータの熱収縮も抑制されていた。このことから、熔融温度の高い結着剤からなる多孔膜を用いることにより、釘刺し時の短絡による発熱においても、多孔膜は破壊されず、短絡による発熱箇所の拡大を抑止でき、熱暴走を防いだと考えられる。

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。

釘刺しにより、正極と負極とが部分的に接触（短絡）すると、そこに短絡電流が流れてジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低いセパレータ材料が熔融し、短絡部が大きくなる。その結果、ジュール熱の発生が続き、セパレータは熱収縮により、その欠損部が拡大する。そうして、正極が熱的に不安定となる温度領域（160℃以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。

なお、実施例では、負極上に多孔膜を形成した場合について説明したが、正極上に形成しても、両極上に形成しても、同様の効果が得られる。また、実施例では、負極上に多孔膜を 1 層または 2 層形成した場合について説明したが、3 層以上でもよく、実施例と同様の効果が得られる。

産業上の利用可能性

本発明は、安全性と優れた充放電特性とハイレート特性が要求される

リチウムイオン二次電池の分野において極めて有用である。本発明のリチウムイオン二次電池は、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチルカメラなどの電子機器の駆動電源として有用である。

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオン二次電池であって、

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、

前記正極と負極との間に介在する多孔膜と、

非水電解液からなり、

前記多孔膜は、前記正極および負極の少なくとも一方の表面に接着されており、

前記多孔膜は、フィラーおよび樹脂結着剤からなり、

前記多孔膜における前記樹脂結着剤の含有量は、前記フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部であり、

前記樹脂結着剤は、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含むリチウムイオン二次電池。

2. バブルポイント法により求められる前記多孔膜内の細孔の平均孔径が、 $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

3. 前記多孔膜の伸び率が、15%以上である請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

4. 前記樹脂結着剤の量が、前記多孔膜が前記電極表面と接着している第1表面側で少なく、前記第1表面の反対側の第2表面側で多くなっている請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

5. 前記フィラーが、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、式(1)：

$$0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たす請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

6. 前記樹脂結着剤が、コアシェル型のゴム粒子からなり、前記ゴム粒子は、粘着性表層部を有する請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

7. 前記フィラーが、少なくとも Al_2O_3 を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

8. 前記樹脂結着剤が、250℃以上の分解開始温度を有する請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

9. 前記樹脂結着剤が、250℃以上の結晶融点を有する請求の範囲第8項記載のリチウムイオン二次電池。

10. 前記多孔膜が1層の膜からなり、前記樹脂結着剤の量が、前記第1表面側から前記第2表面側に向かって、次第に多くなっている請求の範囲第4項記載のリチウムイオン二次電池。

11. 前記多孔膜が複数層の膜からなり、前記第1表面側に位置する膜における前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記樹脂結着剤の含有率よりも、前記第2表面側に位置する膜における前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記樹脂結着剤の含有率の方が高い

請求の範囲第4項記載のリチウムイオン二次電池。

12. 前記多孔膜の前記第2表面側の表層部において、前記フィラーと前記樹脂結着剤との合計に占める前記フィラーの含有率が、70～98重量%であり、前記表層部の厚さが、前記多孔膜の厚さの20%である請求の範囲第4項記載のリチウムイオン二次電池。

13. 前記正極と前記負極とが、前記多孔膜のみを介して渦巻状に捲回されている請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

14. 前記正極と前記負極とが、前記多孔膜およびセパレータを介して渦巻状に捲回されている請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

15. 請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造法であって、

(a) フィラー100重量部と、アクリロニトリル単位、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含む樹脂結着剤1.5～8重量部と、前記フィラーの分散媒とを含むペーストを調製し、

(b) 前記ペーストを、正極および負極の少なくとも一方の表面に塗布し、

(c) 前記電極の表面に塗布されたペーストを100℃以上180℃以下の温度で乾燥する工程を有する製造法。

FIG. 1

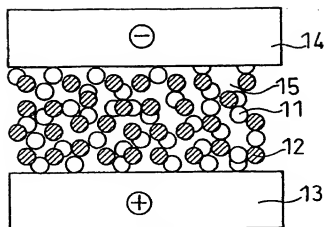


FIG. 2

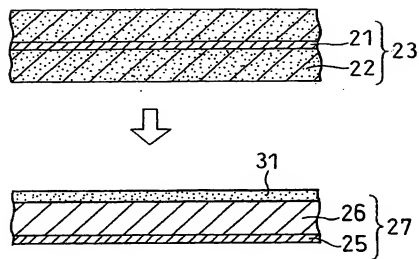


FIG. 3

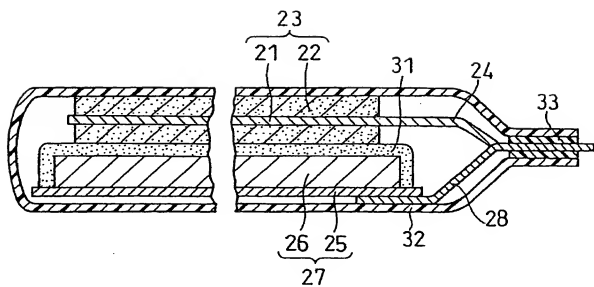


FIG. 4

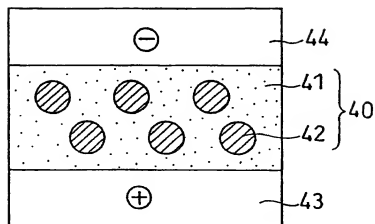
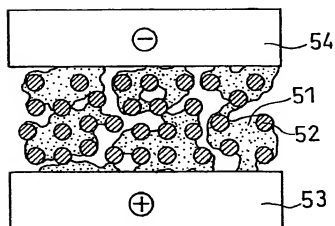


FIG. 5



4/5

FIG. 6

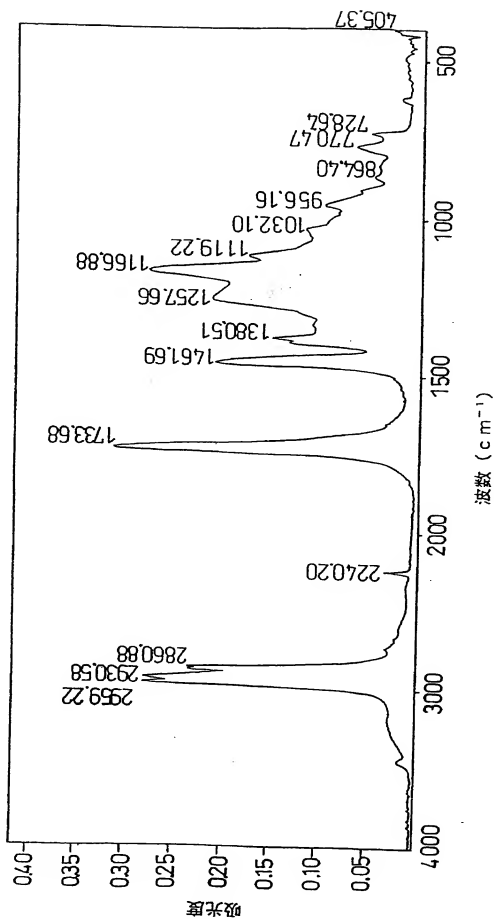
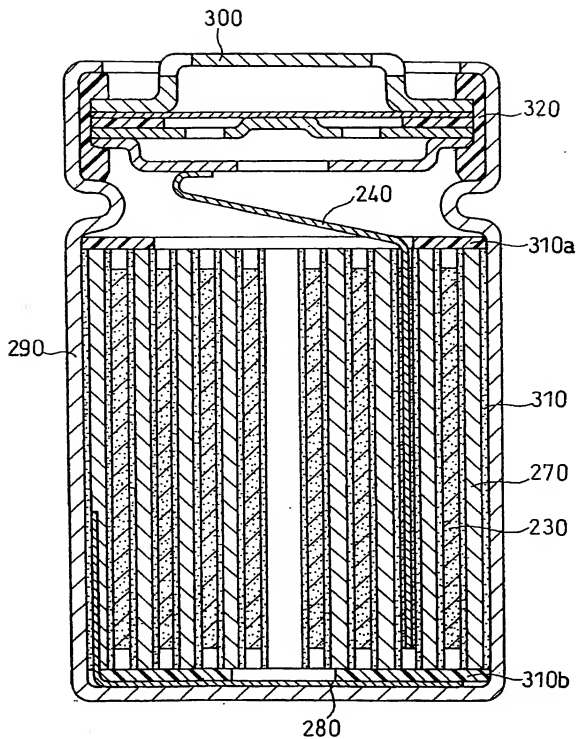


FIG. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, 2/16, 4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/40, 2/16, 4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-541632 W (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 03 December, 2002 (03.12.02), Claims 1 to 16; throughout the item "detailed explanation of the invention" & EP 1088356 A1 & US 6558840 B1 & WO 2000/60683 A1	1-3, 7-9, 13-15 4-6, 10-12
A		
E, X	JP 2004-273437 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims 1 to 6; throughout the item "detailed explanation of the invention" (Family: none)	1-3, 7-9, 13-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2004 (20.10.04)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2004 (02.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010994

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-241656 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), Claim 1; throughout the item "detailed explanation of the invention" (Family: none)	1-15
A	JP 10-223195 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 August, 1998 (12.08.98), Claim 1; throughout the item "detailed explanation of the invention" (Family: none)	1-15
A	JP 2002-279956 A (Sony Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Claims 1 to 8; throughout the item "detailed explanation of the invention" & WO 2002/65561 A1 & US 2004/115523 A1	1-15
A	JP 2002-319386 A (Sony Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims 1 to 9; throughout the item "detailed explanation of the invention" & EP 1251573 A2 & US 2003/118896 A1	1-15
A	JP 2000-195492 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims 1 to 6; throughout the item "detailed explanation of the invention" (Family: none)	1-15
A	JP 2000-195491 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.00), Claims 1 to 6; throughout the item "detailed explanation of the invention" (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 10/40, 2/16, 4/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 10/40, 2/16, 4/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-541632 W, (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロ ニクス エヌ ヴィ), 2002. 12. 03	1-3, 7-9, 13-15
A	請求項 1-16, 発明の詳細な説明全体 & EP 1088356 A1 & US 6558840 B1 & WO 2000/60683 A1	4-6, 10-12
E, X	JP 2004-273437 A, (松下電器産業株式会社), 2004. 09. 30 請求項 1-6, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 13-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 2004

国際調査報告の発生日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区役が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-241656 A, (旭化成工業株式会社), 1998. 09. 11 請求項 1, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 10-223195 A, (旭化成工業株式会社), 1998. 08. 21 請求項 1, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-279956 A, (ソニー株式会社), 2002. 09. 27 請求項 1-8, 発明の詳細な説明全体 & WO 2002/65561 A1 & US 2004/115523 A1	1-15
A	JP 2002-319386 A, (ソニー株式会社), 2002. 10. 31 請求項 1-9, 発明の詳細な説明全体 & EP 1251573 A2 & US 2003/118896 A1	1-15
A	JP 2000-195492 A, (東芝電池株式会社), 2000. 07. 14 請求項 1-6, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2000-195491 A, (東芝電池株式会社), 2000. 07. 14 請求項 1-6, 発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-15